

=&gt; s e2

L1

1 SU681107/AN

**BEST AVAILABLE COPY**

=&gt; d l1 all

L1 ANSWER 1 OF 1 WPINDEX COPYRIGHT 2004 THE THOMSON CORP on STN

Full  
Text

AN 1980-30592C [17] WPINDEX

TI Nitric acid oxidn. of non-ferrous metal cpds. - includes liquid phase dispersion into cooled gas phase and oxygen injection.

DC M25

IN KONKOVA, F S; KOZMIN, Y U A; STRUNNIKOV, S G

PA (NONF-R) NONFERR MET MINE

CYC 1

PI SU 681107 A 19790825 (198017)\*

&lt;--

PRAI SU 1977-2483805 : 19770505

IC C22B003-00

AB SU 681107 A UPAB: 19930902

Metal cpds. e.g. sulphides, are oxidised with HNO<sub>3</sub> and O<sub>2</sub> at elevated temps. with simultaneous regeneration of HNO<sub>3</sub> in one unit with dispersion of the liquid phase into the gas phase.

To reduce the working pressure and temp., the gas phase is cooled to 10-25 degrees C and O<sub>2</sub> is fed into the gas space above the phase interface, at a height of 1-10 cm above the liquid surface.

The method can be used in processes using HNO<sub>3</sub> either as an independent oxidising agent or as a catalyst for oxidation of materials using O<sub>2</sub>, e.g. metals and their sulphides, oxidation of As cpds. bivalent Fe salts, etc.

FS CPI

FA AB

MC CPI: M25-B

=&gt; logoff y

COST IN U.S. DOLLARS

SINCE FILE

TOTAL

ENTRY

SESSION

FULL ESTIMATED COST

11.87

12.92

STN INTERNATIONAL LOGOFF AT 10:50:36 ON 28 DEC 2004

*Abstract cited in International Search  
Report as "x" document*

L1 ANSWER 1 OF 1 WPINDEX COPYRIGHT 2004 THE THOMSON CORP on STN

Full  
Text

AN 1980-30592C [17] WPINDEX  
 TI Nitric acid oxidn. of non-ferrous metal cpds. - includes liquid phase dispersion into cooled gas phase and oxygen injection.  
 DC M25  
 IN KONKOVA, F S; KOZMIN, Y U A; STRUNNIKOV, S G  
 PA (NONF-R) NONFERR MET MINE  
 CYC 1  
 PI SU 681107 A 19790825 (198017)\* <--  
 PRAI SU 1977-2483805 19770505  
 IC C22B003-00  
 AB SU 681107 A UPAB: 19930902  
 Metal cpds. e.g. sulphides, are oxidised with HNO3 and O2 at elevated temps. with simultaneous regeneration of HNO3 in one unit with dispersion of the liquid phase into the gas phase.  
 To reduce the working pressure and temp., the gas phase is cooled to 10-25 degrees C and O2 is fed into the gas space above the phase interface, at a height of 1-10 cm above the liquid surface.  
 The method can be used in processes using HNO3 either as an independent oxidising agent or as a catalyst for oxidation of materials using O2, e.g. metals and their sulphides, oxidation of As cpds. bivalent Fe salts, etc.  
 FS CPI  
 FA AB  
 MC CPI: M25-B

**BEST AVAILABLE COPY**

Союз Советских  
Социалистических  
Республик



Государственный комитет  
СССР  
по делам изобретений  
и открытий

# О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

## К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(61) Дополнительное к авт. свид-ву—

(22) Заявлено 05.05.77 (21) 2483805/22-02

с присоединением заявки № —

(23) Приоритет—

Опубликовано 25.08.79. Бюллетень № 31

Дата опубликования описания 25.08.79

(11) 681107

(51) М. Кл.<sup>2</sup>

С 22 В 3/00

(53) УДК 661.2.511  
(088.8).

(72) Авторы  
изобретения

Ю.А. Козьмин, С.Г. Струнников, Ф.С. Конькова, Т.И. Клевцова,  
А.Е. Порхунов, В.И. Полулях, Н.А. Рябова, А.И. Воронин  
и А.А. Дойсекина

(71) Заявитель

Всесоюзный ордена Трудового Красного Знамени научно-  
исследовательский горно-металлургический институт  
цветных металлов

### (54) СПОСОБ ОКИСЛЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

1

Изобретение относится к цветной металлургии и может быть использовано в производствах, применяющих азотную кислоту либо как самостоятельный окислитель, либо как катализатор для окисления материалов кислородом, например металлов и их сульфидов, окисление мышьяковистых соединений, солей двухвалентного железа и т.д.

Известен способ окисления соединений металлов, например сульфидов, азотной кислотой и кислородом при повышенной температуре с одновременной регенерацией азотной кислоты кислородом в одном аппарате при диспергировании одной из фаз в другую [1].

Процесс по этому способу ведут так, что газовая фаза непрерывно диспергируется мешалкой в жидкой фазе.

Для ускорения процесса окисления ведут при давлении не ниже 11,5 ати. В ходе реакции непрерывно поступает кислород, который подается в жидкую фазу. Образующиеся при окислении исходных материалов нитрозные газы взаимодействуют с кислородом

2

и водой, регенерируя при этом азотную кислоту.

Окисление нитрозных газов и поглощение продуктов окисления проводятся при той же температуре, что и окисление исходных материалов, т.е. не ниже 150°C. Для устранения вредного влияния повышенной температуры применено повышенное давление (не менее 11,5 ати), что значительно усложняет эксплуатацию оборудования и требует решения специальных вопросов по герметизации оборудования. Кроме того, применение повышенной температуры снижает коррозионную стойкость многих материалов, применяющихся в промышленности.

Предложенный способ отличается тем, что окисление ведут с охлаждением газовой фазы при диспергировании в нее жидкости, охлаждение газовой фазы ведут до 10-25°C, а кислород подают в газовое пространство над поверхностью раздела фаз. Это позволяет снизить рабочее давление и температуру, а также увеличить скорость процесса.

Снижение температуры газовой фазы со 150 до 25°C ускоряет реакцию

5

10

15

20

25

30

окисления нитрозных газов в 4 раза. Распыление жидкости в газовом пространстве облегчает поглощение продуктов окисления нитрозных газов и регенерацию азотной кислоты за счет увеличения поверхности раздела между фазами. Вследствие механического разрушения пены падающей жидкостью улучшается контакт между кислородом и нитрозными газами.

Ввод кислорода в приграничную зону через диспергатор позволяет интенсифицировать процесс за счет более равномерного распределения кислорода по всему объему аппарата, причем расстояние между уровнем жидкости и вводом кислорода (1-10 см) обеспечивает химическое разрушение пены, так как при окислении окиси азота - основной составной части нитрозных газов до двуокиси происходит уменьшение объема газов.

Способ заключается в следующем.

При проведении окисления в аппарат заливают рабочий раствор. Затем задают необходимое количество кислоты для создания нужной кислотности раствора. После этого аппарат продувают кислородом. В конце продувки загружают исходный материал, после чего аппарат герметично закрывают. При помощи теплообменника жидкая фаза нагревается до начала реакции, о чем судят по появлению бурых паров двуокиси азота и быстрому падению давления в аппарате. Сразу же после начала реакции включают охлаждение газовой фазы при помощи теплообменника, непрерывно контролируя температуру по термометрам и поддерживая температуру в газовой и жидкой фазах на оптимальном уровне раздельно. Давление в аппарате контролируют по манометру и поддерживают на заданном значении при помощи регулируемой подачи кислорода. Весь процесс ведут при непрерывном циркуляционном перемешивании жидкой фазы и распылением ее в газовом пространстве аппарата через распылительную форсунку. Контроль за окончанием реакции ведут по прекращению поглощения кислорода и исчезновению бурой окраски нитрозных газов.

Пример 1. С целью извлечения свинца в раствор проводят окисление 50 кг сульфидного свинцового концентрата с содержанием галенита 81,5%

азотной кислотой, концентрацией 55 г/л, взятой в количестве 500 л. Процесс ведут в аппарате емкостью 1 м<sup>3</sup>.

Проверены следующие варианты проведения процесса.

1. Известный способ, осуществляемый без охлаждения газовой фазы и распыления жидкой фазы в газовом пространстве аппарата, для чего пульпу вводят при циркуляционном перемешивании ниже уровня жидкости. Кислород в аппарат подают без диспергатора (простая подача).

2. С охлаждением газовой фазы и распылением жидкой фазы в газовом пространстве аппарата и с простой подачей кислорода.

3. С охлаждением газовой фазы, распылением жидкой фазы и подачей кислорода над поверхностью раздела фаз на высоте 1-10 см над уровнем жидкости через диспергатор.

Температуру жидкой фазы поддерживают около 65°C. Повышение температуры приводит к уменьшению извлечения свинца в раствор, так как начинается окисление сульфидной серы до сульфат-ионов.

Во всех трех вариантах устанавливают степень окисления галенита, определенная по разности количеств его в исходном материале и в остатке после окисления, продолжительность процесса и максимальное рабочее давление.

Результаты опытов приведены в таблице.

Пример 2. Проводят окисление раствора арсенита натрия. В качестве исходного материала используют 0,5 м<sup>3</sup> раствора арсенита натрия с концентрацией мышьяка 50 г/л, в том числе 47,5 г/л трехвалентного мышьяка. Раствор подкисляют азотной кислотой до концентрации 50-60 г/л по HNO<sub>3</sub> и подвергают окислению по методике, описанной в примере 1 по тем же трем вариантам, в том же аппарате. При этом также устанавливают степень окисления мышьяка, продолжительность процесса и максимальное рабочее давление. Содержание трехвалентного мышьяка по окончании процесса во всех трех вариантах составляют менее 0,05 г/л.

Результаты окисления приведены в таблице.

Материал	Вариант, №	Наличие охлаждения газовой фазы	Подача кислорода	Температура, °С		Максимальное рабочее давление, атм	Продолжительность процесса, ч	Степень окисления, %
				жидкой фазы	газовой фазы			
Галенит (в сульфидном свинцовом концентрате)	1	Нет	Простая	65	80	0,5-1	9	99,3
	2	Есть	Простая	65	20-25	0,0-0,2	6	99,5
	3	Есть	На высоте 1-10 см над поверхностью жидкости	65	20-25	0,0-0,2	4,5	99,4
Раствор арсенита натрия	1	Нет	Простая	80	90	0,5-1	8	100
	2	Есть	Простая	75	20-25	0,0-0,2	5	100
	3	Есть	На высоте 1-10 см над поверхностью жидкости	75	20-25	0,0-0,2	3,5	100

Из данных таблицы видно, что применение одновременного нагрева жидкой и охлаждения газовой фаз с распылением жидкости в газовом пространстве аппарата и вводом кислорода по поверхности раздела фаз на высоте 1-10 см над уровнем жидкости не снижает степени окисления материалов.

Предложенный способ окисления материалов азотной кислотой и кислородом по сравнению с известными способами (вариант 1 для каждого материала), снижает максимальное рабочее давление за счет более интенсивного окисления нитрозных газов при пониженных температурах, а также ускоряет протекание процесса: с прямой подачей кислорода в 1,5 раза (вариант 2), с подачей кислорода на высоте 1-10 см под поверхностью жидкости - в два раза (вариант 3).

Формула изобретения

1. Способ окисления соединений металлов, например сульфидов, азот-

ной кислотой и кислородом при повышенной температуре с одновременной регенерацией азотной кислоты в одном аппарате при диспергировании одной из фаз в другую, отличающийся тем, что, с целью снижения рабочего давления и температуры и увеличения скорости процесса, окисление ведут с охлаждением газовой фазы при диспергировании в нее жидкости.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что охлаждение газовой фазы ведут до 10-25°С.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что кислород подают в газовое пространство над поверхностью раздела фаз.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе

1. Патент ФРГ № 2232570, кл. С 22 В 3/00, 1975.

Составитель А. Важина

Редактор Т. Фадеева Техред О. Андрееко Корректор С. Патрушева

Заказ 5036/26

Тираж 727

Подписное

ЦНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4